

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

29. 3. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 4月14日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-108734
[ST. 10/C]: [JP2003-108734]

出 願 人
Applicant(s): 鐘淵化学工業株式会社

REC'D 21 MAY 2004

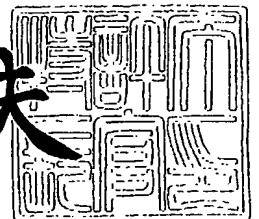
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 4月30日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 KEN-4230

【提出日】 平成15年 4月14日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 83/04

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5 - 1 - 1 鐘淵化学工業株式会社大
 阪工場内

 【氏名】 高木 彰

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5 - 1 - 1 鐘淵化学工業株式会社大
 阪工場内

 【氏名】 道信 貴雄

【特許出願人】

 【識別番号】 000000941

 【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

 【代表者】 武田 正利

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 005027

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリエステル樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱可塑性ポリエステル樹脂 (A) 95～30重量%、無機充填剤 (B) 0.2～50重量%およびポリオルガノシロキサン含有グラフト重合体 (C) 0.5～9重量%含んでなる熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 2】 前記ポリオルガノシロキサン含有グラフト重合体 (C) が、ポリオルガノシロキサン (a) 30～95重量部の存在下に、分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体 (b) 100～50重量%、および、その他の共重合可能なビニル系単量体 (c) 0～50重量%からなる単量体 (d) 0～10重量部を重合し、さらにビニル系単量体 (e) 5～70重量部 ((a)、(d) および (e) 合わせて100重量部) を重合して得られることを特徴とする請求項 1 記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 3】 ポリオルガノシロキサン含有グラフト重合体 (C) が、ポリオルガノシロキサン (a) 30～95重量部の存在下に分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体 (b) 100～50重量%およびその他の共重合可能なビニル系単量体 (c) 0～50重量%からなる単量体 (d) 0.5～10重量部を重合し、さらにビニル系単量体 (e) 5～70重量部 ((a)、(d) および (e) 合わせて100重量部) を重合して得られることを特徴とする請求項 1 記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 4】 ビニル系単量体 (e) にエポキシ基を有する単量体が含まれることを特徴とする請求項 1～3 何れかに記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、熱可塑性ポリエステル樹脂、無機充填剤およびポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体含んでなる熱可塑性ポリエステル樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリエチレンテレフタレート等の熱可塑性ポリエステル樹脂は、耐熱性、耐薬品性、耐候性、機械的特性、電気的特性等に優れるため、射出成形材料、繊維、フィルムとして幅広く工業的に使用されている。

【0003】

さらに高い機械的特性や耐熱性が求められる要求に対しては一般的に様々な無機充填剤の配合が行われている（例えば、特許文献1，2など）。しかし、無機充填剤の配合により成形体の弾性率や耐熱性を高めることができたが、同時に多くの場合成形体に耐衝撃性の大幅な低下が起こることが分かった。

【0004】

熱可塑性ポリエステルの耐衝撃性改良にゴム含有グラフト共重合体の配合が有効なことは古くから知られている。例えば、特許文献3では、熱可塑性ポリエステルにトルエン膨潤度が3.0～15であるオルガノシロキサンゴムを含有する共重合体を20～90重量%配合すると、耐衝撃性が向上することが開示されている。しかし、ここではゴム含有共重合体の配合が曲げ弾性率を大きく低下させることも示している。

【0005】

このように、熱可塑性ポリエステルの曲げ弾性率と耐衝撃性とを両立させることは非常に難しく、長い間市場では高い弾性率や耐熱性をもち、かつ高い耐衝撃性をもつ熱可塑性ポリエステルの出現が望まれていた。

【0006】

【特許文献1】

特開平10-259016号公報

【0007】

【特許文献2】

特開平10-310420号公報

【0008】

【特許文献3】

特開昭 62-121752 号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、優れた曲げ弾性率や耐熱性と優れた耐衝撃性をもつ熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、本発明を完成させるに至った。

【0011】

すなわち、本発明は、

熱可塑性ポリエステル樹脂 (A) 95～30 重量%、無機充填剤 (B) 0.2～50 重量%およびポリオルガノシロキサン含有グラフト重合体 (C) 0.5～9 重量%含んでなる熱可塑性ポリエステル樹脂組成物 (請求項 1)、

前記ポリオルガノシロキサン含有グラフト重合体 (C) が、ポリオルガノシロキサン (a) 30～95 重量部の存在下に、分子内に重合性不飽和結合を 2 つ以上含む多官能性単量体 (b) 100～50 重量%、および、その他の共重合可能なビニル系単量体 (c) 0～50 重量%からなる単量体 (d) 0～10 重量部を重合し、さらにビニル系単量体 (e) 5～70 重量部 ((a)、(d) および (e) 合わせて 100 重量部) を重合して得られることを特徴とする上記記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物 (請求項 2)、

ポリオルガノシロキサン含有グラフト重合体 (C) が、ポリオルガノシロキサン (a) 30～95 重量部の存在下に分子内に重合性不飽和結合を 2 つ以上含む多官能性単量体 (b) 100～50 重量%およびその他の共重合可能なビニル系単量体 (c) 0～50 重量%からなる単量体 (d) 0.5～10 重量部を重合し、さらにビニル系単量体 (e) 5～70 重量部 ((a)、(d) および (e) 合わせて 100 重量部) を重合して得られることを特徴とする上記記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物 (請求項 3)、

ビニル系単量体 (e) にエポキシ基を有する単量体が含まれることを特徴とする

上記記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物（請求項4）、
に関する。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明は、熱可塑性ポリエステル樹脂（A）95～30重量%、無機充填剤（B）0.2～50重量%およびポリオルガノシロキサン含有グラフト重合体（C）0.5～9重量%を含んでなる優れた曲げ弾性率や耐熱性と優れた耐衝撃性をもつ熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を得るものである。

【0013】

本発明で用いられる熱可塑性ポリエステル樹脂とは、ジカルボン酸化合物および／またはジカルボン酸のエステル形成性誘導体を主成分とする酸成分、及びジオール化合物および／またはジオール化合物のエステル形成性誘導体を主成分とするジオール成分との反応により得られる任意の熱可塑性ポリエステル樹脂である。

【0014】

前記主成分とするとは、酸成分又はジオール成分中に占めるそれぞれの割合が80重量%以上、さらには90重量%以上であることを意図し、上限は100重量%である。

【0015】

熱可塑性ポリエステル樹脂の具体例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサン-1,4-ジメチルテレフタレート、ネオペンチルテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリヘキサメチレンナフタレートなどが挙げられる。また、これらの樹脂の製造に使用される酸成分および／またはジオール成分を2種以上用いて製造した共重合ポリエステルが挙げられる。

【0016】

上記の熱可塑性ポリエステル樹脂は単独で、または組成あるいは成分の異なるものと及び／または固有粘度の異なるものを2種以上組み合わせて使用し得る。前

記ポリエステル樹脂の中でも、強度、弾性率、コスト等の点から、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサン-1, 4-ジメチルテレフタレート、ポリエチレンナフタレートが好ましい。ポリエステル樹脂は、樹脂組成物中、30～95重量%、好ましくは50～95重量%、更には、80～95重量%使用することが好ましい。上記範囲内であると、耐熱性、耐薬品性、機械的性質、電気的性質等の熱可塑性ポリエステルの優れた特性が十分発揮できる。

【0017】

本発明で用いられる無機充填剤としては、炭酸カルシウム、タルク、雲母、酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、窒化硼素、酸化ベリウム、ケイ酸カルシウム、クレーなどがある。中でもケイ酸塩、リン酸ジルコニウム等のリン酸塩、チタン酸カリウム等のチタン酸塩、タングステン酸ナトリウム等のタングステン酸塩、ウラン酸ナトリウム等のウラン酸塩、バナジン酸カリウム等のバナジン酸塩、モリブデン酸マグネシウム等のモリブデン酸塩、ニオブ酸カリウム等のニオブ酸塩、黒鉛などの層状化合物に分散性改良のための処理を施したものが好ましい。層状化合物に分散性改良のための処理を施したものの具体例としては、モンモリロナイト、ベントナイト、ヘクトライト、層間にナトリウムイオンを有する膨潤性雲母などの層状ケイ酸塩に、ポリオキシエチレンやポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン共重合体などのようなポリオキシアルキレン化合物の側鎖および／または主鎖中に環状炭化水素基を有するポリエーテル化合物を処理したものが使用できる。

【0018】

本発明に用いられる無機充填剤量は0.2～50重量%、好ましくは1～30重量%、更に好ましくは2～15重量%である。0.2重量%より少ないと熱可塑性ポリエステルの曲げ弾性率や耐熱性改良効果が小さくなる。また、50重量%を越えると成形体の表面外観などが損なわれる場合がある。

【0019】

本発明に用いるポリオルガノシロキサン含有グラフト重合体(C)について説明する。ポリオルガノシロキサン含有グラフト重合体(C)は、組成等に特に限

定はないが、ポリオルガノシロキサン (a) 30～95重量部の存在下に、分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体 (b) 100～50重量%、および、その他の共重合可能なビニル系単量体 (c) 0～50重量%からなる単量体 (d) 0～10重量部を重合し、さらにビニル系単量体 (e) 5～70重量部 ((a)、(d) および (e) 合わせて100重量部) を重合して得られるものであることがこのましい。

【0020】

本発明に用いるポリオルガノシロキサン (a) は通常の乳化重合でも得られるが、ラテックス状態での粒子径分布が狭くできる利点などからもシード重合を利用した方が好ましい。シード重合に用いるシードポリマーはアクリル酸ブチルゴム、ブタジエンゴム、ブタジエン-スチレンやブタジエン-アクリロニトリルゴム等のゴム成分に限定されるものではなく、アクリル酸ブチル-スチレン共重合体やスチレン-アクリロニトリル共重合体等の重合体でも問題ない。また、シードポリマーの重合には連鎖移動剤を用いてもよい。

【0021】

本発明に用いるポリオルガノシロキサン (a) の重合ではグラフト交叉剤、必要によって架橋剤を使用することが出来る。

【0022】

使用されるオルガノシロキサンは、一般式 $R_m Si O_{(4-m)/2}$ (式中、Rは置換または非置換の1価の炭化水素基であり、mは0～3の整数を示す) で表される構造単位を有するものであり、直鎖状、分岐状または環状構造を有するが、好ましくは環状構造を有するオルガノシロキサンである。このオルガノシロキサンの有する置換または非置換の1価の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基、およびそれらをシアノ基などで置換した置換炭化水素基などをあげることができる。オルガノシロキサンの具体例としては、ヘキサメチルシクロトリシロキサン (D3)、オクタメチルシクロテトラシロキサン (D4)、デカメチルシクロペンタシロキサン (D5)、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン (D6)、トリメチルトリフェニルシクロトリシロキサンなどの環状化合物のほかに、直鎖状あるいは分岐状のオルガノシロキサンを挙げるこ

ができる。これらオルガノシロキサンは、単独でも、あるいは2種以上を併用することができる。

【0023】

本発明に用いることが出来るグラフト交叉剤は、例えば、p-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン、p-ビニルフェニルエチルジメトキシシラン、2-(p-ビニルフェニル)エチルメチルジメトキシシラン、3-(p-ビニルベンゾイロキシ)プロピルメチルジメトキシシラン、p-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、テトラビニルテトラメチルシクロシロキサン、アリルメチルジメトキシシラン、メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等があげられる。

【0024】

このグラフト交叉剤の使用割合は、オルガノシロキサンに対して1～5重量%が好ましい。グラフト交叉剤の使用量が多過ぎると最終成形体の耐衝撃性が低下し、グラフト交叉剤の使用量が少な過ぎると凝固・熱処理時に大きな塊が出来てまともな樹脂粉末が得られなかったり、最終成形体の成形性が低下する傾向がある。

【0025】

本発明に用いるポリオルガノシロキサン(a)の合成の際に、必要なら架橋剤を添加することもできる。この架橋剤としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシランなどの3官能性架橋剤、テトラエトキシシラン、1,3ビス[2-(ジメトキシメチルシリル)エチル]ベンゼン、1,4-ビス[2-(ジメトキシメチルシリル)エチル]ベンゼン、1,3-ビス[1-(ジメトキシメチルシリル)エチル]ベンゼン、1,4-ビス[1-(ジメトキシメチルシリル)エチル]ベンゼン、1-[1-(ジメトキシメチルシリル)エチル]-3-[2-(ジメトキシメチルシリル)エチル]ベンゼン、1-[1-(ジメトキシメチルシリル)エチル]-4-[2-(ジメトキシメチルシリル)エチル]ベンゼンなどの4官能性架橋剤を挙げる事ができる。これら架橋剤は、1種単独で使用する事も、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。この架橋剤の添加量が多過ぎるとポリオルガノシロ

キサン (a) の柔軟性が損なわれるため、最終成形体の耐衝撃性が低下する。ポリオルガノシロキサン (a) の柔軟性の指標としてはトルエン溶媒下で測定した膨潤度などが使用できる。具体的には、膨潤度が 1.5 より小さいとポリオルガノシロキサンの柔軟性は不十分といえる。

【0026】

ラテックス状態のポリオルガノシロキサン (a) の平均粒子径は 0.008 ~ 0.6 μm が好ましいが、0.08 ~ 0.4 μm にするとさらに好ましい。平均粒子径が 0.008 μm 未満のものを安定的に得ることは難しく、0.6 μm を越えると最終成形体の耐衝撃性が悪くなる場合がある。

【0027】

多官能性単量体 (b) の具体例としては、メタクリル酸アリル、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸 1, 3-ブチレングリコール、ジビニルベンゼンなどがあげられる。これらは単独で使用してもよく 2 種以上を併用してもよい。

【0028】

共重合可能な単量体 (c) の具体例としては、たとえばスチレン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル系単量体、アクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなどの (メタ) アクリル酸エステル系単量体、メタクリル酸グリシジルなどの分子中にエポキシ基を含むビニル単量体などがあげられる。これらは単独で使用してもよく 2 種以上を併用してもよい。

【0029】

多官能性単量体 (b) と共重合可能な単量体 (c) からなる単量体 (d) はグラフト共重合体樹脂の粉体化を可能にする働きをしている。単量体 (d) は、多官能性単量体 (b) が好ましくは 50 ~ 100 重量%、更には 90 ~ 100 重量%、共重合可能な単量体 (c) が、好ましくは 0 ~ 50 重量%、更には 0 ~ 10 重量%からなることが好ましい。

【0030】

ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体の製造の際の単量体 (d) の使

用量は0～10重量部、更には0.5～10重量部が好ましい。使用量が多いほど紛体の状態はよくなるが、10重量部を越えると最終成形体の耐衝撃性が低下する恐れがある。

【0031】

本発明に用いるビニル系単量体(e)はグラフト共重合体と熱可塑性ポリエステル樹脂との相溶性を確保してグラフト共重合体を均一に分散させるために使用される成分である。具体的な単量体としては、前記その他の共重合可能な単量体(c)と同じものが挙げられる。具体的には、スチレン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル系単量体、アクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなどの(メタ)アクリル酸エステル系単量体、メタクリル酸グリシジルなどの分子中にエポキシ基を含むビニル単量体などがあげられ、これらを単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。熱可塑性ポリエステル樹脂との相溶性を確保するためにはエポキシ基を有する単量体が含まれていることが有効である。

【0032】

本発明のラジカル開始剤の具体例としては、クメンハイドロパーオキシド、t-ブチルハイドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートなどの有機過酸化物、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの無機過酸化物、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリルなどのアゾ化合物などが挙げられる。この重合を硫酸第一鉄-ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダーエチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na塩、硫酸第一鉄-グルコース-ピロリン酸ナトリウム、硫酸第一鉄-ピロリン酸ナトリウム-リン酸ナトリウムなどのレドックス系で行うと低い重合温度でも重合が完了する。

【0033】

乳化重合によって得られたポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体(C)ラテックスからポリマーを分離する方法としては、たとえばラテックスに塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウムなどの金属塩を添加すること

によりラテックスを凝固、分離、水洗、脱水し、乾燥する方法などがあげられる。また、スプレー乾燥法も使用できる。

【0034】

このようにして得られるポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (C) は熱可塑性ポリエステル樹脂および無機充填剤などに配合される。ポリオルガノシロキサン含有グラフト共重合体 (C) の配合量は樹脂組成物に対して 0.5 ~ 9 重量%にする必要があり、好ましくは 5 ~ 8 重量%である。0.5 重量%より少ないと耐衝撃性改良効果が小さく、9 重量%を越えると最終成形体の曲げ弾性率が元の熱可塑性ポリエステル並に低下する。

【0035】

本発明のポリエステル樹脂組成物の製造方法は特に制限されるものではなく、例えば、熱可塑性ポリエステル樹脂を種々の一般的な混練機を用いて熔融混練する。混練機の例としては、一軸押出機、二軸押出機、ロール、バンバリーミキサー、ニーダーなどが挙げられ、特に、剪断効率の高い混練機が好ましい。熱可塑性ポリエステル樹脂、無機充填剤およびポリオルガノシロキサン含有グラフト重合体は上記の混練機に一括投入して熔融混練しても良いし、あるいは予め熔融状態にした熱可塑性ポリエステル樹脂とポリオルガノシロキサン含有グラフト重合体に無機充填剤を添加して熔融混練しても良い。

【0036】

本発明のポリエステル樹脂組成物には、必要に応じて、機械的特性などの特性を損なわない範囲で、他の任意の熱可塑性樹脂あるいは熱硬化性樹脂、例えば、不飽和ポリエステル樹脂、ポリエステルカーボネート樹脂、液晶ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ゴム質重合体強化スチレン系樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリサルフォン樹脂、及びポリアリレート樹脂等を単独または 2 種以上組み合わせて使用し得る。

【0037】

さらに、目的に応じて、顔料や染料、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、滑剤、可塑剤、難燃剤、及び帯電防止剤等の添加剤を添加することが

できる。

【0038】

本発明で得られるポリエステル樹脂組成物は、射出成形や熱プレス成形で成形しても良く、ブロー成形にも使用できる。得られる成形品は外観に優れ、機械的特性や耐熱変形性等に優れる為、例えば、自動車部品、家庭用電気製品部品、家庭日用品、包装資材、その他一般工業用資材に好適に用いられる。

【0039】

【実施例】

本発明を実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されない。なお、以下の実施例および比較例における測定および試験はつぎのように行った。

〔重合転化率〕

ラテックスを120℃の熱風乾燥器で1時間乾燥して固形成分量を求めて、 $100 \times \text{固形成分量} / \text{仕込み単量体量} (\%)$ で算出した。

〔体積平均粒子径〕

シードポリマー、ポリオルガノシロキサン粒子およびグラフト共重合体の体積平均粒子径をラテックスの状態で測定した。測定装置として、リード&ノースラップインスツルメント (LEED & NORTHRUP INSTRUMENTS) 社製のMICROTRAC UPAを用いて、光散乱法により体積平均粒子径 (μm) を測定した。

〔膨潤性〕

作製されたポリオルガノシロキサンラテックスを、約3～5倍量のイソプロピルアルコール中に攪拌しながら添加し、エマルジョンを破壊・凝固することによりシロキサンポリマーを得る。これを水洗したのち、80℃で10時間減圧乾燥する。その後、約1gのポリマーを精秤し、約30gのトルエン中に浸漬し、25℃で100時間放置し、ポリマー中にトルエンを膨潤させる。次いで残余トルエンをデカンテーションにより分離除去し、精秤した後、80℃で16時間減圧乾燥し、吸収されたトルエンを蒸発除去し、再び精秤する。膨潤度は次式により算出される。

膨潤度 = ((膨潤したポリマー重量) - (乾燥ポリマー重量)) / (乾燥ポリマー重量)

[耐衝撃性]

ASTM D-256 に準じて、ノッチつき 1/8 インチバーを用いて -10℃ でのアイゾット試験により評価した。

[HDT]

ASTM D-648 に準じて、1/4 インチバーを用いて荷重 4.6 Kg/cm² にて測定した。

(実施例 1～3、比較例 1～6)

攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた 5 口フラスコに、純水 300 重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ (SDBS) を 8 重量部 (固形分) を混合したのち 50℃ に昇温し、液温が 50℃ に達した後、窒素置換を行う。その後、ブチルアクリレート 10 重量部、t-ドデシルメルカプタン 3 重量部、パラメンタンヒドロパーオキサイド 0.01 重量部を加える。30 分のち硫酸第一鉄 (FeSO₄·7H₂O) 0.002 重量部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na 塩 0.005 重量部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ソーダ 0.2 重量部を加えてさらに 1 時間重合させた。その後、ブチルアクリレート 90 重量部、t-ドデシルメルカプタン 27 重量部、パラメンタンヒドロパーオキサイド 0.1 重量部の混合液を 3 時間かけて連続追加する。2 時間の後重合を行い体積平均粒子径 0.03 μm のシードポリマーラテックス (シード 1) を得た。

【0040】

攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた 5 口フラスコに、シードポリマー (シード 1) を 2 重量部 (固形分) 仕込んだ。その後、純水 300 重量部、SDBS 0.5 重量部 (固形分)、オクタメチルシクロテトラシロキサン 95 重量部、メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン (MPDS) 5 重量部の成分からなる混合物をホモミキサーで 7000 rpm で 5 分間攪拌してエマルションを調製して一括で添加した。

【0041】

つぎに10%ドデシルベンゼンスルホン酸水溶液1重量部(固形分)を添加し、攪拌しながら窒素気流下で80℃まで昇温した。80℃で6時間攪拌を続けた後25℃に冷却して20時間放置した。その後、水酸化ナトリウムでpHを6.5にして重合を終了し、ポリオルガノシロキサンラテックスを得た。トルエンの膨潤度を表1に示した。

【0042】

つづいて攪拌機、還流冷却器、窒素吹込口、単量体追加口および温度計を備えた5口フラスコに、純水240重量部、および上記ポリオルガノシロキサン粒子70重量部(固形分)を仕込み、攪拌しながら窒素気流下で40℃まで昇温した。40℃到達後、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート(SFS)0.2重量部、エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム(EDTA)0.01重量部、硫酸第一鉄0.0025重量部を添加したのち、メタクリル酸アリル(ALMA)3重量部とクメンハイドロパーオキサイド0.01重量部(固形分)の混合物を一括で追加し、40℃で1時間攪拌を続けた。そののち、表1に示した量のメタクリル酸メチル(MMA)、メタクリル酸グリシジル(GMA)、スチレン(ST)、アクリロニトリル(AN)とクメンハイドロパーオキサイド0.06重量部(固形分)の混合物を1.5時間かけて滴下追加し、追加終了後1時間攪拌を続けてグラフト共重合体ラテックスを得た。

【0043】

つづいて、このグラフト共重合体ラテックスを純水で希釈し、固形分濃度を15%にしたのち、25%塩化カルシウム水溶液4重量部(固形分)を添加して、凝固スラリーを得た。凝固スラリーを95℃まで加熱したのち、50℃まで冷却して脱水後、乾燥させてポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体の粉体(Sample A~B)を得た。

【0044】

イオン交換水と膨潤性雲母(コープケミカル(株)製、商品名:ソマシフME100)を混合した。ついでポリエーテル化合物(東邦化学(株)製、商品名:ビスオール18EN)を添加して15~30分間混合を続ける事によって処理し

た。その後、粉体化してポリエーテル化合物で処理した無機充填剤を得た。

【0045】

表2に示す重量比の熱可塑性ポリエステル樹脂（鐘紡（株）製、商品名：ベルベットEFG85A）、無機充填剤およびポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体を二軸押出機（日本製鋼（株）製、TEX44）を用いて熔融混練することによりポリエステル樹脂組成物を得て物性評価を行った。結果を表2に示す。

【0046】

【表 1】

	ポリオルガノシロキサン 重量部	ポリオルガノシロキサンの 膨潤度	多官能性単量体 重量部	ビニル単量体 重量部	粉体状態
Sample A	70	∞ (溶解)	AIMA(3)	MMA(24)GMA(6)	良好
Sample B	70	∞ (溶解)	AIMA(3)	ST(18)AN(12)	良好

AIMA:メタクリル酸アリル、MMA:メタクリル酸メチル、GMA:メタクリル酸グリジジル、ST:スチレン、AN:アクリロニトリル

【0047】

【表2】

	組成物			成形体物性		
	PET 重量部 (重量%)	無機充填剤 重量部 (重量%)	グラフト重合体 重量部 (重量%)	曲げ弾性率 (Mpa)	Izod衝撃強度 (KJ/m ²)	HDT (°C)
実施例1	100(85.1)	10(8.5)	Sample-A 7.5(6.4)	3005	4	100
実施例2	100(83.3)	10(8.3)	Sample-A 10(8.3)	2800	4.5	98
実施例3	100(85.1)	10(8.5)	Sample-B 7.5(6.4)	3150	4.1	105
比較例1	100(100)	0(0)	0(0)	2800	2.9	89
比較例2	100(93.0)	0(0)	Sample-A 7.5(7.0)	2450	4.2	90
比較例3	100(90.9)	0(0)	Sample-A 10(9.1)	2315	5.5	90
比較例4	100(88.5)	0(0)	Sample-A 13(11.5)	2170	6.5	90
比較例5	100(90.9)	10(9.1)	0(0)	3855	2.9	110
比較例6	100(81.3)	10(8.1)	Sample-A 13(10.6)	2450	5.5	96

【0048】

【発明の効果】

熱可塑性ポリエステル樹脂 (A) 95～30重量%、無機充填剤 (B) 0.2～50重量%およびポリオルガノシロキサン含有グラフト重合体 (C) 0.5～9重量%からなる熱可塑性ポリエステル樹脂組成物は優れた曲げ弾性率、耐熱性



と耐衝撃性を示した。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 優れた曲げ弾性率や耐熱性と優れた耐衝撃性をもつ熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 熱可塑性ポリエステル樹脂 (A) 95～30重量%、無機充填剤 (B) 0.2～50重量%およびポリオルガノシロキサン含有グラフト重合体 (C) 0.5～9重量%含んでなる熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

【選択図】 なし。

特願 2003-108734

出願人履歴情報

識別番号 [000000941]

1. 変更年月日	1990年 8月27日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
氏 名	鐘淵化学工業株式会社